

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-293866

(43)Date of publication of application : 05.12.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

G03G 13/01

G03G 15/01

(21)Application number : 01-114211

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 09.05.1989

(72)Inventor : KAMITAKI TAKAAKI
SATO YOSHIHIRO
KOBAYASHI HIROYUKI
OSAKI ICHIRO

(54) COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain well balanced hues and spectral reflection characteristics and sufficient saturation by respectively specifying the components of respective color toners; magenta, cyan, yellow, and black.

CONSTITUTION: The magenta toner has polyester resin particles contg. a quinacridone pigment and a xanthene dye treated with a phenolic resin and a flow improving agent. The cyan toner has polyester resin particles contg. a copper phthalocyanine blue pigment and the flow improving agent. The yellow toner has polyester resin particles contg. an azo yellow pigment and the flow improving agent and the black toner has a polyester resin contg. a carbon black as a coloring agent and the flow improving agent. The well balanced hues and spectral reflection characteristics and the sufficient saturation are obtd. in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑮ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-293866

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月5日

G 03 G 9/09
13/01
15/01

J

6777-2H
6777-2H
7144-2H

G 03 G 9/08 3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全18頁)

⑭ 発明の名称 カラー画像形成方法

⑯ 特 願 平1-114211

⑰ 出 願 平1(1989)5月9日

⑱ 発 明 者	上 滝	隆 晃	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	佐 藤	祐 弘	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	小 林	廣 行	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	大 崎	一 郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑲ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを使用する多色電子写真法を用いたカラー画像形成方法に於て、

該マゼンタトナーは、キナクリドン系顔料及びフェノール系樹脂で処理されたキサンテン系染料を含有したポリエステル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該シアントナーは、銅フタロシアニン系ブルー顔料を含有したポリエステル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該イエロートナーは、アゾ系イエロー顔料を含有したポリエステル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該黒色トナーは、着色剤としてカーボンブラックを含有したポリエステル樹脂及び流動向上剤を

有するトナーであることを特徴とするカラー画像形成方法。

(2) 現像スリーブ上及びキャリア表面に付着したカラートナーを感光ドラムに転移現像させるジャンピング＆ブラシ現像法を用いることを特徴とする請求項1記載のカラー画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、フルカラー複写機のカラー画像形成方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol.122, No.1(1983)や「電子写真学会誌」Vol.125, No.1, P.52(1986)のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

しかし、テレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直ちに対比されることはなく、又、実物よ

特開平2-293866(2)

うも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

その方法は、先ず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルタを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回繰り返し、レウスレーションを合せつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わせられ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

この時用いられる現像方法としては、米国特許第4,810,552号記載のカスケード現像法、米国特許第4,874,063号記載の磁気ブラシ法、その他タッチダウン法などがある。

これらの中で、最も汎用的に用いられる方法は磁気ブラシ法である。該方法はキャリアとして銅、フェライトなど磁性を有する粒子を用いる。トナーと磁性キャリアとからなる現像剤は磁石で保持され、その磁石の磁界により、現像剤をブラシ状に配列させる。この磁気ブラシが光導電層上の静電潜像面と接触すると、トナーのみがブラシから静電潜像へ引き付けられ、現像を行うものである。

しかしこの方法は、現像部における磁気ブラシ中の消費可能なトナーの割合が少ないため、極端に現像効率が低い。例えば全現像剤中の1〜5%しか用いられない場合もある。また現像効率を高めるために多量の現像剤を使用すると、現像剤の大型化、重量化を引き起こし、複写機の小型軽量化には不適となる。

特にフルカラー複写機は最低3台の上記現像部を必要とするためフルカラー複写機のコンパクト化は望むべくもない。

図式的には磁気ブラシによる磨削の跡が目目

ように現像像に発生し、現像器内部でトナーとキャリアの強力な混合により、帯電劣化を生じ非画像部にトナーが付着する所謂カブリが出易いなどの問題点を有している。

複数回の現像を行い、同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合わせを必要とするカラー電子写真法ではカラートナーが持つべき、必要かつ十分な条件としては下記の事項が挙げられる。

- (1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることをないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどのほぼ完全熔融に近い状態となることが必要であり、そのトナー層の下にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならぬ。
- (2) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

またトナーの電子写真特性として、下記事項が

挙げられる。

- (3) 各トナーの摩擦帯電量がほぼ同じで、さらに環境依存性の少ない良好な帯電特性を有する必要がある。

- (4) ホッパーから現像器への補給が円滑に行え、かつキャリアや現像剤と混合し易い好ましい搬送性及び混合性が必要である。

けれども、今まで上記の性能を全て満たしたカラー現像剤は存在しないのが現状である。

例えば、本出願人が特開昭59-26757号などで提案したごとく、3原色の3種のトナーよりなるカラートナーキットを用いてフルカラー用トナーとして用いるものもある。

しかしながら、これらの組合せは色調再現に対して比較的バランスが取れているが、電子写真特性については、耐保存安定性以外の帯電特性や繰返し複写による耐久性については未だ改良すべき点を有している。

さらに上記提案は3色のトナーの重ね合わせで黒色を得るために、これら3色の微妙な色調の差や

特開平2-293866(3)

現像-転写-定着時の重ね合せの色が黒色の色調に反映し、トナーの製造工程時の各カラートナーの色合せの精度や複写プロセスの現像-転写工程及び定着工程を過度の高いものとしなければならず、おのずと工程が複雑化し、コストアップの要因を形成していた。

また本出願人は、以前に、フルカラートナーキット及び現像剤、カラートナー組成物及び画像形成法を提案した。

この方法では、構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しているが、マゼンタトナーについては染料系着色剤を用いている為、

- ① 顔料系着色剤を用いたイエロートナー、シアントナー、黒色トナーと比べ、摩擦帯電量がやや異なり、さらには帯電特性の環境依存性もやや異なる。従って、微妙なカラーバランスを要求されるハーフトーン画像に於ては、その要求を十分に満足するには至っていない。
- ② 顔料系着色と比べて着色剤の耐光性に劣る。

色再現性の悪いものとなる。

また、顔料-染料併用系のマゼンタトナーでは、彩度をあげることは可能であるが、併用系であるが故の欠点を有している。

それは、用いる染料と顔料の親和性が悪いため、分散工程中結着樹脂中で相互が反発し合い色調の均一化が難しい。また、それぞれの染料顔料の結着樹脂への相溶性が異なると、両者が同時に同一の分散状態にはならず、顔料が分散不良を起こしているか、或いは、分散時間が長くなり過ぎたことによる染料の分離が発生し易くなる。この様に着色剤が偏在したものをトナーとして用いると、電子写真としての帯電特性に劣り、カブリの原因やトナーの機内飛散による汚染、さらにはOHP画像の透光性をも低下させることになる。

つまり、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを有する多色電子写真法に於て、各トナーの色相バランスがとれ、十分な彩度を有し、かつ、各トナーの摩擦帯電特性がほぼ同じで、各トナーの現像特性をも低下するこ

とって、フルカラー画像を保存する場合、光照射によりマゼンタ色のみが徐々に退色してゆき、カラーバランスの悪い画像となってしまふ。

- ③ さらに、塩化ビニル製のマットにコピー画像を積んでおくと、トナー中の染料が塩化ビニル製のマットを汚染するという弊害も生じ易くなる。このことは、現像時にキャリアやスリーブを汚染し、トナーの現像特性を低下させたり、複写機の定着工程に於て、着色剤が定着ローラーに付着する、いわゆるオフセット現象が発生し易いということでもある。従って、キャリア汚染などにより現像特性を低下させカブリが悪くなったり、又オフセットによりコピー画像を得たり、定着ローラーの寿命を短くする欠点がある。

そこで、耐光性に優れた顔料をマゼンタトナーに適用することが望ましいが、マゼンタ顔料のみを用いたトナーでは、本出願人が前述の比較例でも示したように、得られた画像は、彩度の落ちた

とのないカラー画像形成方法は、存在しないのが現状である。

さらに近年に於ては、例えば特開昭62-299869号等で開示されている様に、コピー画像の高画質化を目的としてトナー粒径を小さくすることが望まれている。しかしながら、ただ単にトナー粒径を小さくすることにより、フルカラー画像の解像力や鮮映度を上げることはできても小粒径であるが故の種々の問題が生じてくる。

先ず第一に、前述した着色剤の分散である。トナー粒径を小さくすると、それだけ着色剤の偏在により帯電特性に影響を受け易いのは自明の理である。従って、マゼンタのみならず他色の着色剤をも含めて、分散が良好でバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有するトナーが要求される。

さらに、トナーの小粒径化で表面積が増えることにより、トナーの帯電特性が、より環境の影響を受け易くなる。

さらに、トナーの小粒径化で表面積が増えるこ

特開平2-203866(4)

とにより、トナーの搬送性や飛散などが悪くなる。さらに、トナーの小粒化でカブリが悪くなる。

以上述べて来たいろいろな問題に対して、それらを全て満足し得るフルカラー用トナー及びその現像法がないのが現状である。

【発明が解決しようとする課題】

しかるに本発明の目的は、前述した問題点を解決し、さらには粒径を小さくしたトナーにも対応できるカラー画像形成方法を提供するものである。

即ち本発明の目的は、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーに於て、バランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有するトナーを用いたカラー画像形成方法を提供するものである。

また別の目的は、耐光性に優れたマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを用いたカラー画像形成方法を提供するものである。

該マゼンタトナーは、キナクリドン系顔料及びフェノール系樹脂で処理されたキサンテン系染料を含有したポリエステル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該シアントナーは、銅フタロシアニン系ブルー顔料を含有したポリエステル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該イエロートナーは、アゾ系イエロー顔料を含有したポリエステル樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該黒色トナーは、着色剤としてカーボンブラックを含有したポリエステル樹脂及び流動向上剤を有するトナーを用いたカラー画像形成方法にある。

現像スリーブ上及びキャリア表面に付着した前記カラートナーを感光ドラムに転写現像させるジャンピング&ブラシ(J/B)現像法を用いることにある。

本出願人は、以前に、フルカラー用トナーの色再現性について特に各色トナーがある色度範囲に入ることが重要であることを示した。

また別の目的は、環境安定性に優れた帯電特性を有するマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを用いたカラー画像形成方法を提供するものである。

また別の目的は、定着性が良好で特に耐オフセット性の良好な熱ローラー定着トナーを用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は、搬送性の良好なマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

さらに別の目的は、飛散やカブリの少ないマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを用いたカラー画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明の特徴とするところは、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及び黒色トナーを使用する多色電子写真法を用いたカラー画像形成方法に於て、

特にマゼンタトナーの場合、前述した様な欠点を有する。それは、着色剤として、

(1) 顔料のみを用いると色再現性が良好な色度範囲に入らず、コピー画像は彩度の落ちたものとなる。

(2) また、染料のみであると、耐光性、現像特性、耐塩ビ性、定着性などに劣る。

(3) また、顔料-染料併用系であると、着色剤の分散が悪く、現像性、耐光性などの劣ったものとなる。

しかし、本発明者らは、鋭意検討の結果顔料-染料系で、樹脂で処理した染料を用いることにより染料のマイグレーションを防止し、さらには、顔料が有する良好な耐光性、現像特性、耐塩ビ性、定着性を損なうことなく、色再現性が良好な色度範囲にあるマゼンタトナーを得ることを可能にした。

この理由を本発明者らは、以下の様に推察した。

この処理染料は、フェノール樹脂によりキサン

特開平2-293866(5)

キサンテン系染料をフェノール樹脂中に包含一分散させたものであり、トナー中にこれらが分散された状態は、キサンテン系染料単味としてトナー中に樹脂一分散した形で存在しているのではなく、染色一分散されたフェノール樹脂がトナー中に分散している形をとると考えられる。この場合、キサンテン系染料はフェノール樹脂中に包み込み保持され、トナー中へ移行してトナーの現像特性などに悪影響を及ぼすことはなく、電着ローラーの汚染も著しく減少し、耐電圧汚染性も向上する。

特に、樹脂処理しない染料を用いた場合、トナー表面に存在するキサンテン系染料がトナーの帯電性を低下させるが、特にフェノール樹脂で処理したキサンテン系染料を用いた場合、キサンテン系染料はトナー表面に存在して帯電特性を低下させることがない為、環境変化によるトナー帯電性は安定しており、従って、カブリ、飛散などが良好になると考えられる。

さらに、本発明者は、フルカラー用黒色トナーの着色剤として、カーボンブラックを使用す

ることを提案した。

かかるカーボンブラックを用いた黒色トナーは、隠ぺい性が高く、4色のトナーが重なり合った部分は、深みのある黒色を呈する。よって、写真等のコピーに於ては、影かさが増大する。

以下、本発明を具体的に詳述する。

第1図を参照して本発明に係るカラー電子写真方法を適用するフルカラー電子複写機の一例を説明する。

感光ドラム1上に適当な手段で形成された静電潜像は矢印の方向へ回転する回転現像ユニット2に取り付けられた現像器2-1中の現像剤により可視化される。この現像トナーはグリップバー7によって転写ドラム6上に保持されている転写材に、転写帯電器8により転写される。

次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像器2-2が感光ドラム1に対向する。そして現像器2-2中の現像剤により現像され、この現像トナーも前記と同様の転写材上に重ねて転写される。

さらに3色目、4色目も同様に行われる。このように転写ドラム6は転写材を把持したまま所定回数だけ回転し所定色数の像が多量転写される。多量転写された転写材は、分離帯電器9により転写ドラム6より分離され、定着器10を経て最終フルカラー複写画像となる。

また、現像器2-1～2-4に供給される補給トナーは各色ごとに具備した補給ホッパー3より、補給信号に基づいた一定量をトナー搬送ケーブル4を経由し、回転現像ユニット2の中心にあるトナー補給筒5に搬送され各現像器に送られる。この補給トナーは現像器内で所定の現像剤濃度となるようにあらかじめ現像器にある現像剤と均一混合される。

そして、現像剤濃度検出部からの信号に合わせて、トナー搬送ケーブル4中の供給スクリュウ16が一定時間回転して補給ホッパー3から現像器2へトナーを供給する。

現像方法としては、二成分現像法でも良いが以下に述べるワンピング&ブラシ現像法が西貨、

特にかぶり、描目跡という点に於いてより好ましい。

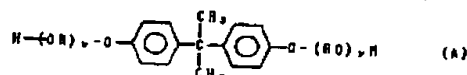
即ち、現像スリーブ13と静電潜像を有する感光ドラム1の間に交流成分と偏流成分からなるバイアス電界を印加し、現像スリーブ13と感光ドラム1とで形成される空間の電界に対して該現像スリーブ13の現像部のキャリアの占める容積が1.5～40%であり、好ましくは2.0～30%であり、前記交流成分の電界を周波数1000～30000Hzとし、ピークトピーク電圧を静電潜像を破壊せず且つ現像領域に於て、キャリアを前記現像スリーブ13と感光ドラム1間を移動させる電圧とし、該現像部に於て、現像スリーブ13上のトナー及びキャリア表面に付着するトナーを感光ドラム1に転写現像する方法である。

本発明に用いられるフルカラー用トナーポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

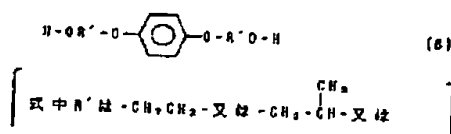
すなわち、かかる組成は、全成分中45～55重量%がアルコール成分であり、55～15重量%が酸成分である。

特開平2-293866 (6)

アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、又(A)式で表わされるビスフェノール誘導体；



(式中Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は2~10である)
又(B)式で示されるジオール類；



等のジオール類。

グリセリン、ソルビット、ソルビタン等の多価アルコール類が挙げられる。

また、含酸素成分中50 mol%以上を含む2個のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物またさらに、炭素数9~18のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられ、又、3個以上のカルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等が挙げられる。

本発明の実施上特に好ましいポリエステル樹脂

のアルコール成分としては、前記(A)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物；こはく酸、n-ドデセニルコハク酸又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸類、トリメリット酸又はその無水物のトリカルボン酸類が挙げられる。

これは、これらの酸、アルコールで得られたポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を示す、フルカラー用及び熱ローラー定着用トナーとして混色性が良好で、用オフセット性に優れているからである。

さらに、ここで得られたポリエステル樹脂のガラス転移温度は、50~75℃好ましくは55~65℃、さらに数平均分子量 \bar{M}_n 1,500~7,000好ましくは2,000~5,000、重量平均分子量 \bar{M}_w 6,000~150,000好ましくは10,000~100,000であることが望ましい。

またその酸値は、50以下好ましくは30以下、OH値は、50以下好ましくは30以下であることが望

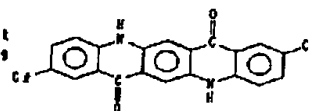
ましい。これは、分子鎖の末端基酸が増えるとトナーにしたとき、トナーの帯電特性に於て機械付着性が大きくなる為である。

本発明に用いられるマゼンタ用キナクリドン系顔料とキサンテン系染料は、以下の通りである。

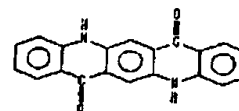
キナクリドン系顔料の代表例としては、

構造式

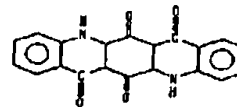
① C.I. Pigment
Red 201, 209



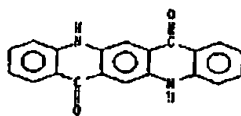
② C.I. Pigment
Red 206



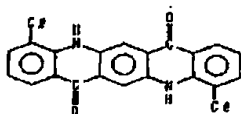
③



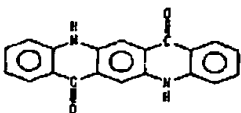
③ C.I. Pigment
Red 107



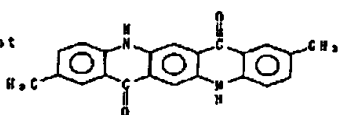
&



④ C.I. Pigment
Violet 18



⑤ C.I. Pigment
Red 122



などがある。中でも⑤ C.I. Pigment Red 122は特にマゼンタ用着色剤として適している。

に通している。

また、本発明で用いられるキサンテン系染料如適用のフェノール樹脂は、そのモノマー構成として以下のものが挙げられる。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレート、アルキルフェノール、パラフェニルフェノール、ビスフェノールA等、又、アルデヒド類として、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、フルフラール等、公知のものが全て使用可能である。

中でも、特に1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンとホルムアルデヒドの縮合物であるフェノール樹脂を用いることが染料の分散状態が良好であり、好ましい。

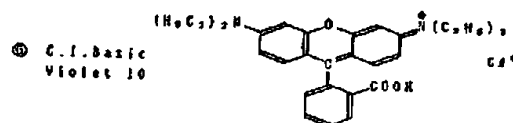
本発明に於るキサンテン系染料をフェノール樹脂で処理する方法としては、

- (1) キサンテン系染料とフェノール樹脂を二本ロールミル、パンバリーミキサー、ニーダー、三本ロールミルなどにより撹拌混練させる方法、

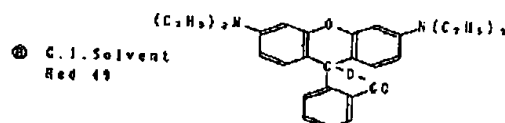
特開平2-293866 (7)

又、本発明に用いるキサンテン系染料の代表例としては、

構造式



⑦ C.I. Basic Violet 11:1



が挙げられる。

⑥～⑧はいずれも鮮明な青味系ピンク色を有している。

⑥、⑦は塩基性染料であるため、若干の吸湿性があり、また樹脂との相溶性を考慮すると、本発明においては、油溶性であり、樹脂との相溶性に優れ、着色力が高いC.I. Solvent Red 49、が特

- (2) フェノール樹脂を適当な溶媒に溶解し、そこにキサンテン系染料を溶解又は分散させた後に溶媒を除去、乾燥する方法、

- (3) フェノール、ホルムアルデヒドの混合物にキサンテン系染料を溶解分散させ、アルカリを加えて加熱三次元化する方法、

- (4) フェノール、ホルムアルデヒドの混合物にキサンテン系染料を溶解分散させ、酸触媒下でノボラック樹脂を作っておき、これに溶かす剤としてヘキサメチレンテトラミンなどを加えて硬化する方法、

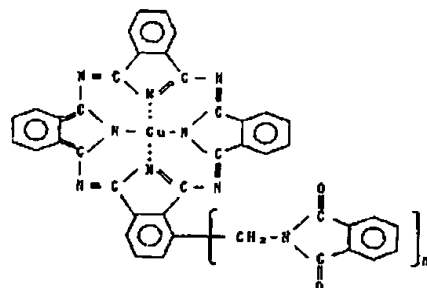
などが挙げられる。

これらの方法でフェノール樹脂処理されたキサンテン系染料は、乾燥、粉砕した後、結着樹脂であるポリエステル樹脂と撹拌混練し、均一に分散せしめられる。

また本発明に於て、フェノール樹脂にてキサンテン系染料を処理する場合、キナクリドン系染料もキサンテン系染料と同様に分散させ処理することもできる。

特開平2-293866 (B)

④銅フタロシアニン顔料



n = 1 ~ 5

本発明に用いるアゾ系イエロー顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー2、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー4、C.I.ピグメントイエロー5、C.I.ピグメントイエロー6、C.I.ピグメントイエロー7、C.I.ピグメントイエロー10、C.I.ピグメントイエロー11、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17などが挙げられる。

また本発明に於けるキサンテン系染料に対する処理用フェノール樹脂の割合は、100 : 10~100 : 200 であることが好ましい。これは、本発明者らの詳細なる検討の結果、染料に対してフェノール樹脂量が100 : 10より少なくなると、前述した様なフェノール樹脂による染料のマイグレーション防止効果等の処理効果が殆どなくなる。フェノール樹脂は元素熱や酸素等により変色し易いことが知られているが、逆に、フェノール樹脂を100 : 200 より多くすると、その変色したフェノール樹脂の色がコピー画像の画質を著しく低下させる。よって、上記使用範囲で処理することが、コピー画質をおとすことなく、染料のマイグレーション防止効果があり非常に有効である。

本発明に用いる銅フタロシアニン系ブルー顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー17又は⑤式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料などである。

ロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17などが挙げられる。

着色剤の含有量としては、OFF フィルムの透過性に対し感光に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~7重量部が望ましい。

12重量部を越えると、イエローの混色色であるグリーン、レッド、又、画像としては人間の肌の再現性に劣る。

その他のマゼンタ（顔料と樹脂処理した染料を合わせて用いる量）、シアンのカラートナーについては、結着樹脂100重量部に対しては15重量部以下、より好ましくは0.1~9重量部が望ましい。

また、マゼンタの場合、前述した染料及び顔料の低所のみを生かす為には、その使用比率は以下の範囲にあることが好ましい。

樹脂処理染料量：顔料 = 1 : 100 ~ 10 : 1

より好ましくは1 : 50 ~ 5 : 1 が望ましい。

特に2色以上の着色剤を併用して用いる黒色ト

ナーについては20重量部以上の着色剤量の添加はキャリアへのスベント化を生じ易くなるのみではなく、着色剤がトナー表面に数多く露出することによるトナーのドラム融着や、定着性の不安も増加させる。従って、着色剤の量は結着樹脂100重量部に対して3~15重量部が好ましい。

黒色トナーの着色剤に使用されるカーボンブラックの粒径は、50~70nmであり、好ましくは50~60nmである。粒径が50nm未満のカーボンブラックを含有したトナーは、色度が青味に移行し、鮮鋭な黒色を得られないばかりでなく、カーボンブラックの分散が非常に困難となり、トナー表面に露出するカーボンブラックが不均一となる。よって、流動性向上剤の付着性が悪化し流動性が著しく低下するため良好な摩擦帯電量が得られず、結果としてカブリやトナー飛散の原因となる。また、粒径が70nmを越える場合は、カーボンブラックの黒色度が低く、鮮鋭な黒色を呈する画像は得られない。

また、このカーボンブラックの吸油量は、50~

特開平2-293866 (9)

100cc/100gであり、好ましくは60~80cc/100gである。吸油量が100cc/100gを超えると、カーボンブラックのストラクチャーが長くなり、導電性が増加するとともにトナーの摩擦帯電量が低下し、カブリや飛散の原因となる。また吸油量が50cc/100g未満であると、高画像濃度が得られない。

樹脂中に含有される該カーボンブラックは、結着樹脂100重量部に対して1.1~10.0重量部、好ましくは3.0~8.0重量部である。カーボンブラック含有量が1.1重量部未満であると、高画像濃度が得られず、ベタ部一様性が低下し、10.0重量部を超えると、充分な摩擦帯電量が得られない。

上記カーボンブラックの物性測定において、粒径は走査電子顕微鏡写真の粒子径を直接選択的にカウントすることにより測定した。

又、吸油量の測定法については後記の通りとする。

本発明に係るトナーには、負荷電特性を安定化

するために、荷電制御剤を配合することも好ましい。その際トナーの色調に影響を与えない無色または淡色の負荷電性制御剤が好ましい。負荷電制御剤としては、例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えば、ジ-ターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯体または亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には、結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良い。

以上前述した材料を用いて得たマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、黒色トナーの分離品の（後述するシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの流動向上剤を有しない着色剤含有樹脂粒子）粒度分布は、体積平均粒径が $1.0 \sim 16.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5.0 \sim 14.0 \mu\text{m}$ 、個数平均分布の $5.0 \mu\text{m}$ 以下が30%以下、好ましくは40%以下であり、体積平均分布の $10.2 \mu\text{m}$ 以上が9%以下、好ましくは5%以下であり、さらに、体積平均粒径と個数平均粒径の比 α （ α =体積平均粒径

/個数平均粒径）が1.1以下、好ましくは1.4以下であることが望ましい。

これは、体積平均粒径が $16.0 \mu\text{m}$ を超えかつ/又は体積平均分布の $10.2 \mu\text{m}$ 以上が9%を超えると、画像のガサツキや文字のにじみ等、所謂飛び散りが悪化する傾向が高まるからである。

又、体積平均粒径が $4.0 \mu\text{m}$ 未満かつ/又は個数平均分布の $5.0 \mu\text{m}$ 以下が50%を超えると、特に高温高湿の環境下では、トナーの飛散量が多くなり、帯電部ワイヤーの汚染、現像剤濃度検出器ファイバー部の汚染、さらには、飛散物の増殖部への密着による可動不燃の原因となる。又、特に低温低湿の環境下では、トナー粒子1個当りの摩擦帯電量が非常に大きくなり、その結果、感光ドラム上の静電潜像の画像部に現像されるトナー量が少なくなり、得られた複写画像の濃度が低いものであったり、色再現の悪いものとなる。さらに、感光ドラム上の静電潜像の非画像部に少量でも飛散付着した場合、カブリやクリーニング不良の原因となることが多い。

又、体積平均粒径と個数平均粒径の比 α が1.7を超えると、粒度分布が広いことにより、トナーの摩擦帯電分布も広くなり、逆極性帯電（本発明に於ては正帯電）トナーが多く発生する。この結果、カブリの悪い画像となる。

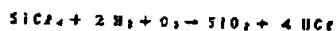
本発明に用いられる流動向上剤としては、着色剤含有樹脂粒子に添加することにより、流動性が添加前後と比較すると増加しうるものであれば、どのようなものでも使用可能である。

例えばフッ素系樹脂粉末、すなわちフッ化ビニリデン粉末、ポリテトラフルオロエチレン粉末など；又は脂肪族金属塩、すなわちステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛など；又は金属酸化物、すなわち酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛粉末など；又は微粉末シリカ、すなわち湿式製法シリカ、乾式製法シリカ、それらシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどにより表面処理を施した処理シリカなどがある。

好ましい流動向上剤としては、ケイ素ハロゲン

特開平2-293866 (10)

化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素常圧中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。



又、好ましい流動向上剤としては、上記製造工程と同様にして得られる酸化アルミニウム、酸化チタンが挙げられる。

その粒径は平均の一次粒径として、0.001 ~ 2 μm の範囲内である事が望ましく、特に好ましくは、0.002 ~ 0.2 μm の範囲内の微粉体を使用するのが良い。

本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL	130
(日本アエロシル社)	200

Ge-O-Sil
(CABOT Co.)

300
380
TY800
MOX170
MOX 80
CON 84

K- 6
MS- 7
MS-75
MS- 5
ER- 5

Wacker HOK N 20
(WACKER-CHEMIE GMBH 社)

V15
H702
T30
T40

D-C Fine Silica
(ダウコーニング Co. 社)

Fransol
(Fransil 社)

さらに、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に硬水処理した

処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール抽出試験によって測定された硬水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

硬水化方法としては、シリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロシラン、メチルトリクロシラン、アリルジメチルクロシラン、アリルフェニルジクロシラン、ベンジルジメチルクロシラン、ブロメチルジメチルクロシラン、ロークロルエチルトリクロシラン、ロークロルエチルトリクロシラン、クロルメチルジメチルクロシラ

ン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルプロトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルシロキサン及び1分子当たり2から11個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した本酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

その処理シリカ微粉体の粒径としては0.002 ~ 0.1 μm の範囲のものを使用することが好ましい。市販品としては、タラノックス-500 (タルコ社)、AEROSIL R-372 (日本アエロシル社) などがある。

着色剤含有樹脂粒子への添加量としては、該樹脂粒子100 重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1 ~ 5 重量部である。0.01重量部未満で

特開平2-293866 (11)

は、流動性向上に効果はなく、10重量部を超えると、カブリや文字のにじみ、版内飛散を助長する。

本発明に使用されるキャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどが使用できる。又その製造方法として特別な制約はない。

又、上記キャリアの表面を樹脂等で被覆する系は、前述の1/8 現像法において特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。

キャリア表面への固着物質としては、トナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ワタージェーリーブチルサリチ

ル酸の金属錯体、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末などを単独或は複数で用いるのが適当であるが、必ずしもこれに制約されない。

上記化合物の処理量は、キャリアが露光条件を満たすよう適宜決定すれば良いが、一般には露光で本発明のキャリアに対し0.1～30重量%（好ましくは0.1～20重量%）が望ましい。

これらキャリアは、250メッシュパス、400メッシュパスのもの、70重量%以上あり、かつ、その平均粒径は10～100 μ m、好ましくは20～70 μ mを有することが好ましい。

特に好ましい態様としては、Cu-Zn-Feの3元素のフェライトであり、その表面をスチレン系樹脂又はスチレン系樹脂とフッ素系樹脂でコーティングしたものが挙げられる。これらの樹脂は、本発明のカラー現像法に於るトナーに対し、摩擦帯電付与能力が高いだけでなく、環境の影響を受

けにくい安定した摩擦帯電付与能力を有している。

スチレン系樹脂としては、ポリスチレン又はスチレンと重合可能なモノマーを用いて得られた樹脂であれば使用可能であるが、好ましい樹脂としては、スチレン-アクリル系樹脂、特にスチレン-メチルメタクリレート樹脂、スチレン-アクリル酸 γ -エチルヘキシル、スチレン-アクリル酸 γ -エチルヘキシル-メタクリル酸メチルなどが挙げられる。

フッ素系樹脂としては、含フッ素ビニル系樹脂であれば使用可能であるが、特に好ましい樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体などが挙げられる。

これら樹脂のフェライトに対するコーティング量は、0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。

また、スチレン系樹脂とフッ素系樹脂を併用する場合、フッ素系樹脂はコート剤中10重量%以

下、好ましくは、10重量%以下であることが望ましい。

これは、樹脂のコーティング量が10重量%を超えると、キャリアが凝集を起こす為であり、又、0.01重量%未満であると、コーティングされない部分が多くなり、一部のトナーの摩擦帯電量が低下し、カブリが悪くなる為である。

また、フッ素系樹脂使用量がコート剤中10重量%を超えると、フェライトにうまくコートされず、樹脂のみが遊離してしまう。よって、フッ素系樹脂使用量はコート剤中10重量%以下が好ましい。

上記コートフェライトキャリアは粒径分布がシャープであり、本発明のカラートナーキットに対し好ましい摩擦帯電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

本発明に係るカラートナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2.0重量%～15.0重量%、好ましくは3.0重量%～13.0重量%にすると通常良

特開平2-29386G (12)

好な結果が得られる。トナー濃度が1.8%未満では画像濃度が低く実用不可となり、1.8%を超えると、カブリや膜内飛散を増加せしめ、画像剤の使用寿命を短める。

以下に、本発明に於ける各測定法について述べる。

(1) ガラス転移温度 T_g の測定

本発明に於ては、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いて測定する。

測定試料は5～10mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

これをアルミパン中に入れ、リフテランスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30℃～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常压下で測定を行う。

この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱線との交点を本

発明に於けるガラス転移温度 T_g とする。

(2) 分子量分布の測定

本発明に於ては、高速液体クロマトグラフィー(日本分光社製JASCO TRJ ROTAR-VI HPLC system)にて測定した。カラムは、東洋ソーダ工業社製Toxo TSK gel-2000、-3000、-4000、-5000を用い、溶媒はTHFを用いた。Detectorは、昭和電工社製Shodex HISS-51であり、測定条件は、flow rateが1.0ml/min、カラム温度40℃、inj vol.75 μ lで行った。

試料の分子量は、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成した検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^3 、 2.1×10^4 、 4×10^4 、 1.75×10^5 、 5.1×10^5 、 1.1×10^6 、 3.9×10^6 、 8.8×10^6 、 2×10^7 、 4.48×10^7 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチ

レン試料を用いるのが適当である。

(3) 粒度分布測定

測定装置としては、コールター・カウンター7A-II型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス(日科樹型)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

測定法としては、前記電解液濃度100～150mg中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5mg加え、さらに測定試料を0.5～50mg加える。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールター・カウンター7A-II型により、アパチャーとして100 μ mアパチャーを用いて2～40 μ mの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、体積平均粒径、個数平均粒径、個数平均分布の5.0 μ m以下、体積平均分布の10.0 μ m以上の各値

を得る。

(4) 吸油量(BDF法)の測定

吸油量の測定は、ASTM法D 2414-79に準拠して行う。

アブソプトメーターのコックを操作し、自動ビュレット系統に気泡が残らない様に完全にBDF(ジブチルフタレイト)を満たし、装置の各諸元を次の条件にする。

- ① スプリング張力 2.56kg/cm
- ② ローター回転数 175 rpa
- ③ トルク用リミットスイッチの目盛 5
- ④ ダンパーバルブ 0.150
- ⑤ BDFの滴下速度 4 ml/min

BDFの滴下速度を実測により調整したのうち、アブソプトメーター混合室に一定量の乾燥試料を入れ、ビュレットカウンターを0点に合わせ、スイッチを自動にして滴下を開始する。トルクが設定点(この場合5)になるとリミットスイッチが作動して滴下が自動的に停止し、その時のビュレットカウンターの目盛(V)を読み、次式に

特開平2-203866 (13)

よって吸油量を算出する。

$$OA = \frac{V}{W} \times 100$$

OA: 吸油量 (ml/100g)

V: 終点 (リミットスイッチ作動点) までに用いた PEP の使用量 (ml)

W: 乾燥試料の重さ (g)

【実施例】

以下に実施例をもって本発明を詳細に説明する。

実施例 1

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を組合して得られたポリエステル樹脂 (平均 $n = 3,000$, $\eta_{sp} = 17,000$, $T_g = 52^\circ\text{C}$, 酸価 = 20, 粘度 = 1) 100 重量部に対して、下記第 1 表の処方量の着色剤及び荷電制御剤を用いてフルカラートナーを得た。

(以下空白)

第 1 表 (フルカラートナー着色剤処方)

トナー	色 剤	添加量 (重量部)	荷電制御剤	添加量 (重量部)
マゼンタ	C.I.ピグメントレッド122 C.I.ソルベントレッド49を 第(2)法でフェノール樹脂 処理したもの	3.7 1.5	含クロム有機酸塩	4.0
シア	構造式④で示されるフクロ シアニン染料 ($n=2$)	5.2	含クロム有機酸塩	4.0
イエロー	C.I.ピグメントイエロー17	3.2	含クロム有機酸塩	4.0
黒 色	カーボンブラックA 粒径0.3 μ m, 吸油量60cc/100g	3.5	含クロム有機酸塩	4.0

カラー用トナーとした。

(以下空白)

その製造方法は、マスターバッチ法で行った。先ず、ポリエステル樹脂と前記着色剤量の 6 倍量のもの、3本ロールミルで溶解混練し、冷却後ハンマーミルにて 1mm 以下に粗砕し、マスターバッチ用着色樹脂を得た。次いで、前記所定量になる様にポリエステル樹脂、荷電制御剤及びマスターバッチ用着色樹脂を秤量し、ヘンシェルミキサーにより予備混合した。この後、3本ロールミルで溶解混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1~2mm 程度に粗砕し、次いで、エアジェット方式による微粉砕機で 10 μ m 以下の粒径に微粉砕した。さらに、得られた微粉砕物を分級して、マゼンタトナーについては体積平均粒径 8.70 μ m、個数平均粒径 6.25 μ m (従って、 $\alpha = 1.28$)、個数平均分布の 5.04 μ m 以下が 20.0%、体積平均分布の 20.2 μ m 以上が 0.1% に調整した。他トナーについては、その粒径分布は第 2 表に示した。流動向上剤としてヘキサメチルジシラゼンで処理したシリカ微粉末を、各分級品 100 重量部に 0.5 重量部、酸化アルミニウム微粉末を 0.2 重量部を外部添加し、フル

特開平2-293866 (14)

キャリアとしては、スチレン-アクリル酸 2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル（共重合重量比 50:20:30）を 0.5 重量% コーティングした Cu-Zn-Fe 系フエライトキャリア（平均粒径 41.5 μm; 250 メッシュパス 400 メッシュオン 85.5 重量%）を用い、各色トナー濃度が 5 重量% になるよう現像剤を調製した。

これらの現像剤及びトナーを用いて、キヤノン製フルカラー複写機 C1C-1 で図出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで 1.5 万枚の印刷後でも定着ロールへのオフセットは全くなく、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。また、黒画像部は、隠ぺい性に優れた深みのある黒色を呈していた。又、複写機内のトナーの搬送性は良好で、安定した画像濃度が得られた。OPF フィルムを使用した場合もトナーの透過性は非常に好ましいものであった。さらに、環境を低温低湿、高温高湿に変えて図出し試験を行ったが、安定した画像濃

表 2 表 各トナー（着色割合異なる微粒子）分級品の粒度分布

トナー	体積平均径 D4 μm	個数平均径 D1 μm	α (D4/D1)	個数平均分布 5.04 μm以下 %	体積平均分布 20.2 μm以上 %
シアソ	8.05	6.40	1.26	29.7 %	0.1 %
イエロー	7.89	6.20	1.27	32.0 %	0.0 %
黒色	8.25	6.45	1.28	28.0 %	0.1 %

度が得られ、カブリもなく、トナー飛散も殆どない良好な結果が得られた。

また、ここで得られた画像を 3 ヶ月間日光照射したが、各色共退色することなく、図出した時と変わらなかった。

実施例 2

実施例 1 で得られた各トナーの分級品 100 重量部にヘキサメチルジシラザンで処理したシリカ微粉末を 0.5 重量部、酸化チタン 0.2 重量部を外添加しフルカラー用トナーとした。それ以外は実施例 1 と同様にして、キヤノン製フルカラー複写機 C1C-1 で図出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで 1 万枚の印刷後でもオフセットは発生せず、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。また、黒画像部は隠ぺい性に優れた深みのある黒色を呈していた。また、複写機内のトナーの搬送性は良好で、安定した画像濃度が得られた。また OPF フィルムを使用した場合も透過性は良好であった。

さらに、環境を低温低湿、高温高湿に変えて図出し試験を行ったが、カブリもなく、トナー飛散も少ない良好な結果が得られた。また、ここで得られた画像を 3 ヶ月間日光照射したが、各色共退色することなく図出した時と変わらなかった。

実施例 3

(以下空白)

特開平2-293866 (15)

プロポキシ化ビスフェノール、エトキシ化ビスフェノール、テレフタル酸及びフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂（ $\eta_{sp}/c = 1.100$, $\eta_{sp} = 18.000$, $\eta_{sp}/c = 50$ で、酸価 = 8, OH 価 = 22）100 重量部に対して、上記処方量（第3表）の着色剤及び荷電制御剤を用いて、実施例1と同様に行い、第4表に示した粒度分布のトナー分級品を調製した。流動向上剤として、ヘキサメチルワシラタンで処理したシリカ微粉末を各トナー分級品100 重量部に0.5 重量部を外部添加し、フルカラー用トナーとした。

(以下空白)

第3表 (フルカラートナー処方量)

トナー	着色剤	添加量 (重量部)	荷電制御剤	添加量 (重量部)
マゼンタ	C.I.ピグメントレッド207	4.0	含クロム有機錯体	4.2
シアン	C.I.ベンジグロキバキオレット19を第(3)法でフェノール樹脂化したもの	1.5	含クロム有機錯体	4.2
イエロー	C.I.ピグメントブルー15	5.5	含クロム有機錯体	4.2
黒色	C.I.ピグメントイエロー17 カーボンブラックA 粒径80 μm , 吸油量50cc/100g	4.0	含クロム有機錯体	4.2

第4表 (各トナー分級品の粒度分布)

トナー	体積平均粒径 D ₄ μm	体積平均粒径 D ₁ μm	α (D ₄ /D ₁)	面数平均分布 5.04 μm 以下	体積平均分布 20.2 μm 以上
マゼンタ	12.55	10.52	1.19	8.8 %	0.1 %
シアン	11.85	9.76	1.21	10.0 %	0.0 %
イエロー	13.03	10.80	1.21	8.2 %	0.3 %
黒色	13.40	10.95	1.22	7.8 %	0.5 %

キャリアは、ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体（共重合組成比 6 : 2）とスチレン-アクリル2-エチルヘキシルメタクリル酸メチル（共重合比 45 : 20 : 35）を 50 : 50 の重量比で 0.7 重量% コーティングした Cu-Zn-Fe 系フェライトキャリア（平均粒径 43 μm : 250 マッシュパス 400 マッシュパス 93.5 重量%）を用い、各色トナー濃度が 0.5 重量% になるよう現像剤を調製した。

これらの現像剤及びトナーを用いて、キャノン製フルカラー複写機 C11-1 で面出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで 1.3 万枚の耐刷後でも定着ローラーのオフセットはなく、カブリのないオリジナルカラーチャートを実実に再現するフルカラー画像が得られ、また、黒画像部は深べい性に優れた深みのある黒色を呈していた。又、複写器内のトナーの搬送性は良好で、安定した画像濃度が得られた。DRP フィルムを使用した場合もトナーの透過性は非常に良好であった。

特開平2-293866 (16)

さらに、環境を低温低湿、高温高湿に変えて露出し試験を行ったが、安定した画像濃度が得られ、カブリもなく、トナー飛散も殆どない良好な結果が得られた。

ここで得られた画像を3ヶ月間日光照射したが、多色共、退色することなく露出した時と変わらなかった。

比較例1

マゼンタトナー用着色剤として、C.I.ベシックバイオレット10を1.1重量部を用いた以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナー分級品を調製した（体積平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $0.11\mu\text{m}$ （ $\alpha=1.23$ ）、個数平均分布 $5.04\mu\text{m}$ 以下10.4%、体積平均分布 $20.2\mu\text{m}$ 以上0.1%）。他色のトナー分級品は、実施例1で用いたものを使用した。

この後は実施例1と同様にして、現像剤及びトナーを調製し、キヤノン製フルカラー複写機CLC-1で露出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで1万枚の耐刷後

でも、カブリのない良好な画像が得られた。また、複写機内のトナーの搬送性は良好で、安定した画像濃度が得られた。OPFフィルムを使用した場合もトナーの透過性は良好であった。

しかし、環境を低温低湿、高温高湿に変えて露出し試験を行うと、低温低湿ではマゼンタ色がやや濃度低下し、少々カブリ（非画像部へのトナーの飛散）が認められ、高温高湿ではマゼンタトナーの飛散がやや多かった。

さらに、ここで得られた画像を3ヶ月間日光照射すると、マゼンタ色のみが退色した色再現の悪い状態の露出した画像になった。

比較例2

マゼンタトナー用着色剤として、C.I.ピグメントレッド206 3.5重量部とフェノール封鎖処理を施していないC.I.ソルベントレッド49 1.4重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてマゼンタトナー分級品を調製した（体積平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $0.35\mu\text{m}$ （ $\alpha=1.23$ ）、個数平均分布 $5.04\mu\text{m}$ 以下23.2%、体積平均分布 $20.2\mu\text{m}$ 以上

CLC-1で露出し試験を行った。

その結果、得られた画は彩度のあうた色再現性の悪いものであった。

比較例4

マゼンタ色とシアン色トナーの分級品製法を第5表の様に調製した以外は、実施例1と同様にして現像剤及びトナーを調製した。

（以下余白）

0.1%）、他色のトナー分級品は、実施例1で用いたものを使用した。

この後は、実施例1と同様にして、現像剤及びトナーを調製し、キヤノン製フルカラー複写機CLC-1で露出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで画を出すと、色再現がますますのものが得られたが、マゼンタ色モードで画を出すと、着色剤の分散が悪く、着色剤のブツブツ状態が出ていた。

比較例3

マゼンタトナー用着色剤として、C.I.ピグメントレッド206 4.4重量部のみを用いた以外は、実施例1と同様にして、マゼンタトナー分級品を調製した（体積平均粒径 $0.07\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $0.30\mu\text{m}$ （ $\alpha=1.18$ ）、個数平均分布 $5.04\mu\text{m}$ 以下31.1%、体積平均分布 $20.2\mu\text{m}$ 以上0.1%）。他色トナー分級品は、実施例1で用いたものを使用した。

この後は実施例1と同様にして、現像剤及びトナーを調製し、キヤノン製フルカラー複写機

特開平2-293866 (17)

実施例1と同様にして、キヤノン製フルカラー複写機CLC-1で画出し試験を行った。

その結果、マゼンタトナーの紙内飛散は非常に悪く、得られた面に飛び散った状態で付着していた。また、シアントナーは非常に濃度が低く、カブリも悪かった。従って、得られた画像は色再現が悪く、カブリの悪いものであった。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明のカラー画像形成方法により、画出し試験、例えば1.5万枚の耐刷後でも、オフセットは発生せず、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像を得ることができる。

また、黒画像部は、隠ぺい性に優れた深みのある黒色を得ることができる。

また、複写機内のトナーの搬送性は良好で、安定した画像濃度が得られ、さらに、低温低湿、高温高湿環境下においても、カブリ、トナー飛散も殆どない良好な画像を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

トナー	体積平均粒径 D4 μm	個数平均粒径 D1 μm	α (D4/D1)	個数平均分布 5.04 μm以下	体積平均分布 20.2 μm以上
マゼンタ	17.0	9.9	1.72	7.0 %	12.5 %
シアント	3.9	2.7	1.44	6.4 %	0 %

表 5

第1図は、本発明に係るカラー電子写真方法を適用するフルカラー電子写真装置の一例を示す略略図である。

- | | |
|-----------|-------------|
| 1…感光ドラム | 2…現像器 |
| 3…筒給ホッパー | 4…トナー搬送ケーブル |
| 5…筒給筒 | 6…転写ドラム |
| 7…グリッパー | 8…転写帯電器 |
| 9…分離帯電器 | 10…定着器 |
| 11…現像スリーブ | 12…供給スクリーン |

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 善 雄
" 横 辺 敬 介

特開平2-293866 (18)

第 1 図

